

First Hit**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 1 of 1

File: JPAB

Apr 19, 1994

PUB-NO: JP406106045A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06106045 A

TITLE: METHOD FOR OXIDATION-REDUCTION REACTION

PUBN-DATE: April 19, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAWAI, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TORAY IND INC

APPL-NO: JP04261811

APPL-DATE: September 30, 1992

US-CL-CURRENT: 422/234

INT-CL (IPC): B01J 10/02; B01J 19/00; B01J 31/06; C01B 15/023

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily control, to shorten reaction time, to enable production in a flow system and to improve productivity by causing a raw material and an oxidizing agent or reducing agent to flow on one side of a separation membrane and on the opposite side of the membrane respectively.

CONSTITUTION: A raw material 1 and an oxidizing agent or reducing agent 7 are transferred to a separation membrane module or separation membrane element 4 by a pump 2 and a pump 8 respectively. The raw material side and the oxidizing agent or reducing agent side are distinguished by a separation membrane 10, not causing the raw material to enter the oxidizing agent or reducing agent side. Since the membrane area per module or element 4 is large, the oxidizing agent or reducing agent is thoroughly dispersed and fed to uniformly execute oxidation-reduction reaction, allowing a product 5 to be obtained. Consequently it is not possible that an excess oxidizing agent or reducing agent not required for reaction is mixed to generate insufficiently dissolved bubbles in the raw material. In addition, the feed quantity of the oxidizing agent or reducing agent is controlled by a simple operation and oxidation-reduction reaction is executed in a flow system uniformly and in a short time.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

特開平6-106045

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 10/02	A	9151-4G		
19/00	Z	9151-4G		
31/06	M	7821-4G		
C 0 1 B 15/023	A			
	G			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-261811

(22)出願日 平成4年(1992)9月30日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 河合 孝

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

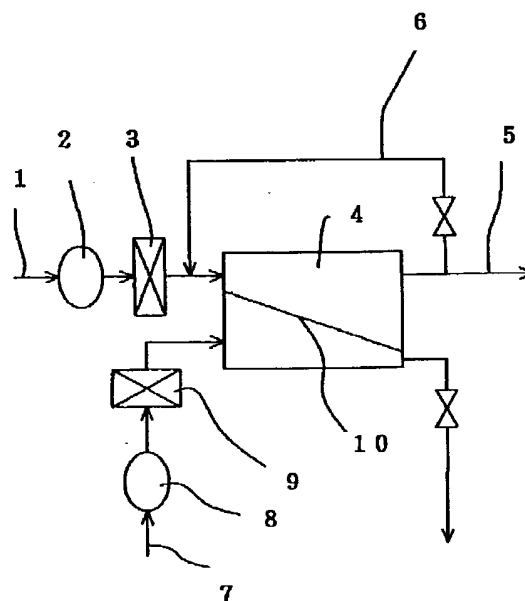
式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 酸化還元反応の方法

(57)【要約】

【構成】 分離膜の片面に原料を流し、該膜の反対側の面に酸化剤または還元剤を流すことを特徴とする酸化還元反応の方法。

【効果】 本発明により、コントロールが容易でしかも設置スペースなどが小さい小型の装置による酸化還元反応が可能となる。そして、製品を消費場所近くで製造することが可能となるため、直接消費ラインに接続することが可能となったり、運送費などの削減ができるという効果もある。また、反応時間を短くでき、流動系における製造が可能となるため、生産効率が高く、品質面や省エネルギーの観点からも効果が大きい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分離膜の片面に原料を流し、該膜の反対側の面に酸化剤または還元剤を流すことを特徴とする酸化還元反応の方法。

【請求項2】 請求項1において触媒を担持させた分離膜を用いることを特徴とする酸化還元反応の方法。

【請求項3】 請求項1～2において酸化剤が酸素であるか、または還元剤が水素であることを特徴とする酸化還元反応の方法。

【請求項4】 請求項1～3において分離膜が中空糸膜であることを特徴とする酸化還元反応の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分離膜を用いる酸化還元反応の方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化還元反応により各種の化学薬品が製造されているが、代表的なものに、酸化および還元の間反応が用いられている過酸化水素の製造があげられる。過酸化水素は工業的には(1)キノン類を含む反応液を触媒の存在下に水素添加し、ヒドロキノン化合物を生成する還元工程、(2)ヒドロキノン化合物を酸化しキノン化合物および過酸化水素を生成する酸化工程により生成した過酸化水素を反応液より抽出して製造される。そして、従来技術では、(1)の還元工程では水素を、(2)の酸化工程では酸素を反応液に注気混合する必要があるが、反応槽あるいは流液配管中に直接注入する方法や、静止型ミキサーなどを用いて混合させるのが一般的であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】流液配管中に直接注入して反応液中にガスを混合する場合には、単に流液圧力よりも高い圧力でガスを吹き込むだけであるため、均一混合および高反応率に達するには時間がかかり、大容量の反応槽を設置して反応液を滞留させなければならない。また、静止型ミキサーを用いても、注入量のばらつきが大きくてコントロールしにくい、均一混合および高反応率に達するには時間がかかり、大容量の反応槽を設置して反応液を滞留させなければならないという問題は依然として残る。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、分離膜の片面に原料を流し、該膜の反対側の面に酸化剤または還元剤を流すことを特徴とする酸化還元反応の方法により、基本的に解決できる。

【0005】分離膜とは酸化剤または還元剤を透過させる膜ならばすべて良く、気体分離膜、パーバレーション膜、逆浸透膜、ナノフィルトレーション膜、透析膜、限外濾過膜、精密濾過膜、イオン交換膜などをいい、単一膜、複合膜、均質膜、不均質膜、均一膜、不均

一膜など膜の素材、微細構造に変化があっても良い。

【0006】膜の素材としてはセルロース系、酢酸セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリル系、ポリスルホン系、ポリエーテルスルホン系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリウレタン系、ポリウレア系、ポリメチルペンテン系、ポリスルフィド系、ポリスルフィドスルホン系、ポリエーテル系、ポリエーテルケトン系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリシロキサン系、ポリビニルクロライド系、ポリフッ化ビニリデン系、ポリテトラフルオロエチレン系、エポキシ樹脂系あるいはこれらを組み合わせた系からなる重合体などの有機物あるいはアルミナ系、ジルコニア系、シリカ系、ゼオライト系あるいはこれらを組み合わせた系などの無機物を挙げることができる。

【0007】また、化学薬品、放射線あるいは熱などで処理して耐薬品性、耐熱性、表面エネルギーなどの特性を変えた分離膜であってもよく、例えば親水性膜、疎水性膜あるいは親・疎水性膜であってもよい。

【0008】膜の構造としてはフィルム状、板状、中空糸状、キャピラリー状、チューブ状あるいはパイプ状のいずれでもよいが、コンパクトで膜の表面積を大きくできて本発明の課題解決の効果を大きくするためには、フィルム状、中空糸状、キャピラリー状が好ましく、さらには中空糸状が好ましい。

【0009】分離膜はエレメントあるいはモジュールに組み込んで使用するが、エレメントあるいはモジュールの形状には特に制限はない。

【0010】触媒としては、一般に亜鉛、クロム、銅、還元銅、鉄、還元鉄、銀、リチウム、ニッケル、ラネーニッケル、ラネー鉄、ラネー銅、ラネーコバルト、蟻酸ニッケル、還元ニッケル、亜鉛クロム、銅クロム、パラジウム、コバルト、白金、タングステン、ルテニウム、ロジウム、セリウム、モリブデン、バナジウム、コバルト・モリブデン、ニッケル・モリブデン、ビスマス・モリブデン、コバルト・モリブデン・ニッケル、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、酸化鉄、塩化鉄、塩化銅、硫化銅などの貴金属や重金属を主とした金属系、金属の化合物系、金属の化合物系あるいはこれらの組み合わせなどが用いられる。

【0011】触媒はシリカ、アルミナ、活性炭、ケイソウ土、マグネシウムシリケート、シリコンカーバイドなどのセラミックスの担体に担持させることも良く、球状、円柱状、棒状など様々の形状の粉末状、粒状などの担体を用いることが可能であり、原料に分散させた状態で使用することもできるが、本発明では分離膜の表面あるいは内部に固定して用いることが有効で好ましい。

【0012】触媒を分離膜に担持させる方法としては、製膜原液に触媒を分散させるなどして製膜時に担持させる方法、触媒分散液を分離膜に透過させるなどして製膜

後に担持させる方法のいずれでも、さらには化学的処理を加えても良く、そして、担持は物理的、化学的いずれの作用でも良い。

【0013】分離膜の片面に原料を流し、該膜の反対側の面に酸化剤または還元剤を流す方法には特に制限はなく、基本的な構成は図1に示すとおりであるが、これにより、本発明はなんら限定されるものではない。通常原料1はポンプ2で、酸化剤または還元剤7はポンプ8でそれぞれ分離膜モジュールまたは分離膜エレメント4へ送られるが、ポンプを使わずに圧力で供給することも可能である。原料側と酸化剤または還元剤側は分離膜によって区別されていて、原料が酸化剤または還元剤側に流れ込むことはない。モジュールまたはエレメント当たりの膜面積は大きいので酸化剤または還元剤が良く分散して供給されて酸化還元反応が均一に起こり、製品5が得られる。その一部をバイパスライン6を通して還流することで酸化還元反応率を高めることも可能である。また、原料や酸化剤または還元剤の温度、流量、供給圧力などを調整するための設備をさらに付け加えても良く、モジュールまたはエレメントを直列あるいは並列に複数本使用することも可能である。

【0014】酸化剤は他の分子から電子を奪いやすい性質を持つものならば原子、分子、イオンでもすべて良く、例えば、空気、酸素、オゾンや塩素、臭素などのハロゲンのほか、酸素を放ちやすい化合物、例えば過酸化水素、酸化物、過酸化物、オキソ酸、オキソ酸の塩類などがある。特に、膜透過性の高さなどを考慮すると、酸素分子が特に好ましい。

【0015】還元剤は他の分子に電子を与えやすい性質を持つものならば原子、分子、イオンでもすべて良く、例えば、水素、発生期水素、不安定な水素の化合物、一酸化炭素、亜硫酸、亜硫酸塩、アルカリ金属、重金属、重金属の塩のほかギ酸、シュウ酸などの有機物還元剤などがある。特に、膜透過性の高さなどを考慮すると、水素分子が特に好ましい。

【0016】酸化剤あるいは還元剤は単独または混合して、あるいは他の媒体に分散または溶解して使用することもできるが、流体としてモジュールまたはエレメントに供給できることが取扱い上の点から好ましい。また、膜を透過することが困難な化合物であっても、酸素または水素など、膜を容易に透過できる酸化剤あるいは還元剤を放出し得る化合物も、本発明における酸化剤または還元剤として用いることができることはいうまでもない。

【0017】分離膜を用いた酸化還元反応では、平衡関係を利用して酸化剤あるいは還元剤の混合を行なうものであり、飽和状態以上を混入することがないため、従来の直接注入法や静止型ミキサーによる混合法を採用していた時のように、反応には不必要な過剰の酸化剤あるいは還元剤が混入して溶解不足の気泡が原料中にできるこ

ともない。しかも、原料と酸化剤または還元剤の供給圧力、流量、温度を調節することにより原料中への酸化剤あるいは還元剤の注入量を任意にかつ簡単な操作でコントロールでき、均一かつ短時間に、しかも流動系で酸化還元反応を実施することができる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づき説明する。

【0019】実施例1

特開平1-34408号公報に記載の方法により、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂多孔性中空糸膜（分離孔径0.2 μ m、内径/外径=0.6mm/1.0mm）を作製した。この中空糸膜の束の両端部を接着剤でシールして中空糸膜の内側と外側を区別した中空糸膜モジュール（有効長50cm×本数3000本）を作製した。

【0020】次に、塩化パラジウム1%水溶液を90℃に加熱し、水酸化ナトリウム水溶液でPH10±0.5に保ちながら、50分の1の容量の37%ホルマリンを滴下し、前記中空糸膜で濾過しながら循環通液した後、純水で洗浄、減圧乾燥して、触媒担持膜を得た。（パラジウムの重量=210g）/（膜の重量=660g）=31.8%であった。

【0021】この中空糸膜の内側に、C₉-アルキルベンゼン75容量%、トリオクチルリン酸エステル25容量%の溶媒に2-エチルアントラキノン30.0g/リットル、2-エチルテトラヒドロアントラキノンを70.0g/リットル含む反応液を45℃、0.5トン/時間で供給し、中空糸膜の外側から水素ガスを1.5kg/cm²の圧力で供給した。出口側の反応液の組成は、2-エチルアントラキノンを30g/リットル、2-エチルテトラヒドロアントラキノンを36.5g/リットル、2-エチルテトラヒドロアントラヒドロキノンを33.8g/リットルであった。

【0022】実施例2

パラジウムを担持させていない以外は実施例1と同様の中空糸膜モジュールを用い、中空糸膜の内側に実施例1で得られた反応液を50℃、0.5トン/時間で供給し、中空糸膜の外側から酸素ガスを1.5kg/cm²の圧力で供給した。出口側の反応液の組成は、2-エチルアントラキノンを30.0g/リットル、2-エチルテトラヒドロアントラキノンを69.8g/リットル、2-エチルテトラヒドロアントラヒドロキノンを0.2g/リットル、過酸化水素5.1g/リットルであった。

【0023】

【発明の効果】本発明により、コントロールが容易でしかも設置スペースなどが小さい小型の装置による酸化還元反応が可能となる。そして、製品を消費場所近くで製造することが可能となるため、直接消費ラインに接続することが可能となったり、運送費などの削減ができるという効果もある。また、反応時間を短くでき、流動系における製造が可能となるため、生産効率がよく、品質面や省エネルギーの観点からも効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化還元反応の方法の一例

【符号の説明】

- 1：原料
2：ポンプ
3：フィルター
4：分離膜モジュールまたは分離膜エレメント
5：製品

- 5：製品
6：バイパスライン
7：酸化剤または還元剤
8：ポンプ
9：フィルター
10：分離膜

【図1】

